

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 6 月 7 日 (07.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/40380 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00, Yoshiaki [JP/JP]. 堤 秀介 (TSUTSUMI, Hideyuki) [JP/JP]. 田中智博 (TANAKA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima (JP).
C08K 7/00, 9/00, H05K 1/03
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08414
- (22) 国際出願日: 2000 年 11 月 29 日 (29.11.2000) (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西ビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願平 11/341246 1999 年 11 月 30 日 (30.11.1999) JP
特願平 11/341247 1999 年 11 月 30 日 (30.11.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河口明義 添付公開書類:
(KAWAGUCHI, Akiyoshi) [JP/JP]. 石井好明 (ISHII, 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板

(57) Abstract: A resin composition characterized by comprising (A) a synthetic resin having a melting temperature of 300°C or higher and, incorporated therein, (B) a platy inorganic filler having the following properties. pH of aqueous dispersion: 5.5 to 8.0. Amount of alkalis extracted: Na, 30 ppm or smaller; K, 40 ppm or smaller. Maximum diameter, a: 50 μm or smaller. Thickness, b: 1.0 μm or smaller. Aspect ratio (a/b): 20 or higher.

(57) 要約:

(A) 熔融温度が 300℃以上である合成樹脂に、(B) 以下の特性を有する板状無機充填材を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。

水分散 pH: 5.5 ~ 8.0。

溶出アルカリ量 Na: 30 ppm 以下、K: 40 ppm 以下。

最大径 a: 50 μm 以下。

厚さ b: 1.0 μm 以下。

アスペクト比 (a/b): 20 以上。

WO 01/40380 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板

5 技術分野

本発明は、樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板に関する。詳しくは、機械的強度、耐熱性に優れ、しかも線膨張係数、異方性が低く、樹脂劣化が著しく少ない樹脂組成物及びこれを用いたフレキシブルプリント配線板に関する。

10

背景技術

従来より、熔融温度が300℃以上である合成樹脂は、耐熱性、機械的強度、機械的剛性、耐薬品性、難燃性、成形加工性等に優れ、自動車部品分野、機械部品分野、電機電子部品分野等の用途において広く用いられている。

15

しかしながら、近年の目覚ましい技術進歩に伴い、これらの合成樹脂が本来有する好ましい特性を保持しながら、さらに耐熱性、機械的強度や剛性等を向上させることが要求されている。

20

合成樹脂に、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、チタン酸カリウム繊維等の繊維状無機充填材を配合することにより、機械的強度や剛性、耐熱性等がかなり改良されることは知られている。しかしながら、ガラス繊維や炭素繊維を配合した組成物は、表面の荒れが甚だしく、外観も悪くなる。また、ワラストナイトやチタン酸カリウム繊維を配合した組成物は、異方性が大きく、機械的強度の中でも線膨張係数にばらつきが生じる場合がある。

25

炭酸カルシウム、マイカ、タルク等の粉末状または薄片状無機充填材

を配合すると、成形収縮率や線膨張係数等が小さくなり寸法安定性が増すが、線膨張係数以外の機械的強度や耐熱性の向上は十分ではない。さらに、これらの無機充填材を、熔融温度が300℃以上である合成樹脂に配合すると、無機充填材から遊離したアルカリ成分（例えば、ナトリウム、カリウム等）、無機充填材から発生する層間水、あるいは無機充填材が弱アルカリ性または弱酸性であることに起因すると考えられる合成樹脂の加水分解が生じる。また、これに伴い分子量低下が生じ、成形安定性が悪くなり、合成樹脂本来の優れた特性が低下するという問題があった。

10 一方、熔融温度が300℃以上である合成樹脂は、フレキシブルプリント配線板に用いる耐熱性フィルムにも用いられている。この耐熱性フィルムには、ポリイミド樹脂などが用いられているが、回路の高密度化及び高集積化に伴い、ポリイミド樹脂が高い吸湿性を示すため、回路の信頼性を損なうおそれがあるという問題を生じている。また、ポリイミド樹脂フィルムを用いる場合、フィルムそのものの価格が高いことに加え、フィルムと金属箔とをラミネート加工する工程で接着剤を使用しなければならず、トータルコストが高くなるという問題もある。

15 上記のポリイミド樹脂は、熱硬化性のポリイミド樹脂であるが、これに代わるものとして、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂が検討されている。熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂は、フィルム押出しにより、金属箔とラミネートすることが可能であるため、トータルコストが安くなり、リサイクル使用も可能である。しかしながら、熱可塑性ポリイミド単独では、機械的強度や耐熱性が不十分である。また、線膨張係数が、 $4 \sim 5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ と大きいため、 $1 \sim 2 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ の線膨張係数を有する金属箔とラミネートすると、カールを生じるという問題
25 があった。すなわち、ラミネート加工では、フィルムと金属箔とを接着

する必要があるが、フィルムと金属箔との線膨張係数の差が大きいと、室温に冷却されたとき、表と裏で寸法差を生じ、カールを生じる。

- 熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂の機械的強度や耐熱性等を向上させたり、線膨張係数を低減するため、これらの樹脂に無機充填材を配合することが試みられている。無機充填材としては、例えば、マイカ、タルク、シリカ等の粉末状無機充填材、チタン酸カリウム繊維等の無機繊維等が提案されている。

- しかしながら、これらの無機充填材を配合すると、フィルム自体が剛直になり、フレキシビリティが低くなり、フィルムにすると非常に脆いものとなる。また、所定の線膨張係数が得られないという問題もあった。さらに、上述のように無機充填材から遊離するアルカリ成分などにより樹脂が加水分解され、この結果分子量低下が生じ、樹脂本来の優れた特性が低下したり、フィルムの引き取りができないなどの問題を生じた。

15

発明の開示

- 本発明の目的は、機械的強度、耐熱性に優れ、かつ線膨張係数、異性が小さく、樹脂劣化することが少ない、フレキシブルプリント配線板に用いる耐熱性フィルムなどとして適した樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板を提供することにある。

- 本発明の第1の局面に従う樹脂組成物は、(A) 溶融温度が300℃以上である合成樹脂に、(B) 以下の特性を有する板状無機充填材を含有させたことを特徴とする樹脂組成物である。

水分散pH：5.5～8.0。

- 25 溶出アルカリ量 Na：30ppm以下、K：40ppm以下。

最大径a：50μm以下。

厚さ b : $1.0 \mu\text{m}$ 以下。

アスペクト比 (a/b) : 20 以上。

上記の特性を有する板状無機充填材を含有させることにより、成形収縮率及び線膨張係数が小さく、良好な寸法安定性を有するだけでなく、

- 5 耐熱性及び機械的強度に優れ、さらには成形加工性にも優れた樹脂組成物とすることができる。また、上記の水分散 pH 及び溶出アルカリ量を満足することにより、合成樹脂の劣化が抑制され、極めて長期間にわたって合成樹脂本来の好ましい特性及び該板状無機充填材の配合により得られる効果を保持することができる。また、溶出アルカリ量において、
- 10 好ましくは Ca 10 ppm 以下である。

本発明の第2の局面に従う樹脂組成物は、(A) 熔融温度が 300°C 以上である合成樹脂に、(B) 水分散 pH が $5.5 \sim 8.0$ であり、溶出アルカリ量が Na : 30 ppm 以下、 K : 40 ppm 以下である鱗片状無機充填材を含有させたことを特徴としている。

- 15 上記の水分散 pH 及び溶出アルカリ量の条件を満足することにより、合成樹脂の劣化が抑制され、極めて長期間にわかって合成樹脂本来の好ましい特性及び鱗片状無機充填材の配合により得られる効果が保持される。また、溶出アルカリ量において、好ましくは Ca 10 ppm 以下である。

- 20 本発明の第3の局面に従う樹脂組成物は、(A) 熔融温度が 300°C 以上である合成樹脂に、(B) 最大径 a が $20 \mu\text{m}$ 以下、厚さ b が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 20 以上の合成雲母を含有させたことを特徴としている。

- 25 上記最大径 a 、厚さ b 、及びアスペクト比を満足する合成雲母を含有させることにより、機械的強度、耐熱性に優れ、しかも線膨張係数、異方性が低く、樹脂成分の劣化が低減され、成形性が良好である樹脂組成

物とすることができる。

以下、第1の局面、第2の局面、及び第3の局面のうちの複数の局面に共通する事項については、「本発明」として説明する。

- 5 本発明において、水分散pHは、試料1gを10.0mlのビーカーに秤り取り、脱イオン水100mlを加えて10分間マグネチックスターラーで攪拌した後、pHメーターで測定したpH値を意味する。

また、溶出アルカリ量とは、試料1gを水100mlに分散させ、室温で1時間攪拌した後、No. 5C濾紙にて濾過し、濾液を原子吸光分析法により測定することにより求めたアルカリ量を意味する。

- 10 最大径、厚さ及びアスペクト比は、走査型電子顕微鏡による観察で測定し、算出することができる。

本発明の樹脂組成物は、例えば、フレキシブルプリント配線板に用いられる耐熱性フィルム成形用の樹脂組成物として好適なものである。

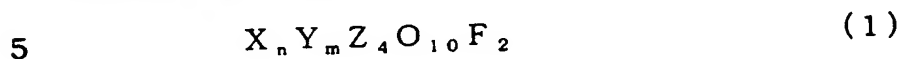
- 15 また、本発明のフレキシブルプリント配線板は、本発明の樹脂組成物を成形して得られた耐熱性フィルムを用いたことを特徴としている。

- 第1の局面における板状無機充填材の具体例としては、上記各物性値及び寸法の規定範囲を満足するものであれば、天然、合成を問わず、公知の板状無機物を使用することができる。例えば、鱗片状または薄片状の雲母、マイカ、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モン
20 モリロナイト、スメクタイト、バーミキュライト、板状または薄片状の二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、ベーマイト及びアルミナ等を挙げることができる。これらの中でも、鱗片状または薄片状の雲母、マイカ、板状または薄片状の二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、ベーマイト、 γ -アルミナ及び α -アルミナ等
25 が好ましく用いられる。

なお、本発明において、板状とは、板状物の他に、薄片状物、鱗片状

物等を包含するものとする。

鱗片状又は薄片状の合成雲母は、例えば、内熱式熔融法、外熱式熔融法、特開平5-270815号公報に記載の方法等によって製造できる。該合成雲母の具体例としては、例えば、一般式



[式中Xは、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 又は Rb^{2+} を示す。Yは Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ti^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{2+} 又は Co^{2+} を示す。Zは Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 B^{3+} 、 Si^{4+} 又は Ge^{4+} を示す。nは $1/3 \sim 1$ の数値を示す。mは

2～3の数値を示す。]

で表わされるもの等を挙げることができる。更に、商品名PDM-9W A、PDM-GUP（トピー工業（株）製）、商品名MK-100（コープケミカル（株）製）等の市販品を使用することもできる。

鱗片状又は薄片状ペーマイト及びアルミナはフラックス法、熔融法、
15 特開平9-59018号公報に記載の水熱合成法、鱗片状又は薄片状のアルミニウム含有化合物を熱処理する方法等により製造できる。

なお、上記各物性の少なくとも1種が規定範囲を満足しない板状無機物であっても、次に示す様な公知の方法によって、本発明で使用可能な板状無機物とすることができる。水分散pH及び／又は溶出アルカリ量を調整する方法としては、塩酸、硫酸、酢酸、磷酸、亜磷酸等の無機酸
20 や有機酸等の酸で処理をする方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、ミキサー又はタンブラーで板状無機物と酸とを混合した後、該板状無機物を十分乾燥させる方法、板状無機物を酸水溶液に浸漬する方法等を挙げることができる。更に、酸処理後は十分に水洗してもよい。
25 また、600℃～1300℃で焼成処理する方法も有効な方法である。

また、規定の範囲の寸法にするためには、公知の粉碎方法に従って板

状無機物を粉砕すればよい。例えば、板状無機物を、ジェットミルの様な気流衝突型粉砕機、ボールミル、アトマイザーのような媒体攪拌型ミル、ドライマイクロス粉砕型粉砕機(奈良機械製作所製)、ローラーミル、アトマイザーのような衝撃せん断型ミル、その他にナノマイザー(吉田機械興業製)等による粉砕が上げられる。特にジェットミル、媒体攪拌型ミル、ナノマイザーは最大径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉砕を行う上で望ましい。

第2の局面で用いる鱗片状無機充填材としては、鱗片状チタン酸塩化合物、マイカ、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、及びペーサイトからなる群から選択される1種または2種以上を用いることができ、具体的には、上記第1の局面における板状無機充填材のうち、鱗片状無機充填材に相当するものを用いることができる。

また、第3の局面における合成雲母も、第1の局面における板状無機充填材のうち、合成雲母に相当するものを用いることができる。

第1の局面における板状無機充填材において、最大径 a (長径) は上述のように $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるが、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、短径は通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、ここで便宜上長径及び短径と呼んでいるが、長径と短径が同程度の長さの、すなわち正方形またはそれに近い形状のものも本発明の板状無機充填材に含まれる。

板状無機充填材は、カップリング剤等で表面処理してもよい。カップリング剤等で表面処理することにより、さらに機械的強度、耐熱性を高めることができ、樹脂の劣化を低減して成形性を向上させることができる。カップリング剤としては特に限定されず、シラン系、チタネート系、

アルミナート系等一般的なカップリング剤を用いることができる。表面処理方法としては、従来の乾式、湿式表面処理方法が使用でき、特に湿式表面処理方法が望ましい。第2の局面における鱗片状無機充填材及び第3の局面における合成雲母も、同様にカップリング剤等で表面処理してもよい。

- 5 板状無機充填材の配合量は、(A)成分である合成樹脂100重量部に対して5～100重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10～50重量部である。配合量が5重量部未満であると、機械的強度及び寸法精度が不十分である場合がある。また、100重量部を超えると、
10 流動性または成形品外観が低下する場合がある。第2の局面における鱗片状無機充填材及び第3の局面における合成雲母も、同様の配合量で配合することができる。

- 本発明における熔融温度が300℃以上である合成樹脂の具体例としては、例えば、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルサルフォン、
15 ポリサルフォン、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、熱可塑性ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドイミド等を挙げることができる。これらの中でも、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、芳香族ポリサルフォン、液晶ポリマー、熱可塑
20 性ポリイミド等が好ましい。これらの合成樹脂は1種を単独で使用でき又は必要に応じて2種以上を併用してもよい。

- 本発明の樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、熱安定剤、滑剤、離型剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、難燃剤、潤滑剤、充填剤、補強剤等の一般的な樹脂添加剤の1種または2種以上を配合す
25 ることができる。これらの中でも、熱安定剤が好ましく用いられる。熱安定剤としては公知のものをいずれも使用することができるが、特に亜

リン酸、ヒンダードフェノール、ホスフェイト等が好適に用いられる。

- 本発明の樹脂組成物は、公知の製造方法により製造することができる。
製造方法の具体例としては、（Ａ）成分である合成樹脂を二軸混練機等で熔融混練しながら、（Ｂ）成分である板状無機充填材と、必要に応じて添加されるその他の成分とをサイドホッパーより投入し混練する方法を例示することができる。混練には、単軸スクリュウ押出機、コニーダー、多軸スクリュウ押出機等を使用することもできる。これにより、ペレット形状の樹脂組成物を得ることができる。
- 5

- 本発明の樹脂組成物は、公知の成形方法、例えば、押出成形、射出成形、圧縮成形等の方法で容易に成形加工することができる。
- 10

- 本発明の樹脂組成物は、合成樹脂を用いる実質的に全ての用途において、各種物品の一部または全体を構成する各種部品等の成形材料として使用することができる。例えば、自動車、車両、船舶、航空機、自動二輪等の輸送機器類、家電製品、ＡＶ機器、ＯＡ機器、通信機器等の電機電子部品、各種機械製品等に用いることができる。
- 15

- また、本発明の樹脂組成物は、フレキシブルプリント配線板の耐熱性フィルム成形用樹脂組成物としても適したものである。このようなフィルムの成形方法は特に限定されるものではなく、延伸フィルムまたは未延伸フィルムのいずれの形態にもすることができる。未延伸フィルムに成形する方法としては、例えば、押出機により熔融混練し、Ｔダイによりフィルム状に押し出し、キャストイングロール面上にキャストイングしたフィルムを冷却するキャストイング法（Ｔダイ法）、またはリング状ダイにより筒状に押し出したものを空冷または水冷するチューブラー法等の各種方法を用いることができる。
- 20

- 延伸フィルムを成形する方法としては、キャストイング法またはチューブラー法で延伸した未延伸フィルムを、５０～１８０℃の延伸温度で
- 25

一軸延伸または二軸延伸し、必要に応じて融点より低い温度で熱固定する方法を用いることができる。

- 上記方法により得られたフィルムは、ポリアリルエーテルケトン、液晶ポリマー、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルニトリル、ポリフェニレンサルファイド等の結晶性樹脂の場合は、フィルム作製後、結晶化させることが望ましい。結晶化させる方法としては、一度巻き取ったフィルムまたはフィルム押出工程中に、結晶性樹脂のガラス転移点 T_g より数十℃高い温度に設定された加熱炉またはローラーに接触処理することにより結晶化させることができる。
- 5

10

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例及び比較例で用いた合成樹脂を以下に示す。

- PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) : 商品名 450G、ビクト
- 15 レックス社製
- PEI (ポリエーテルイミド) : 商品名ウルテム1000-1000、
日本GEプラスチック(株)製
- TPI (熱可塑性ポリイミド) : 商品名オーラム450、三井化学(株)
製
- 20 PAR (ポリアリレート) : 商品名U-10、ユニチカ(株)製
- LCP (液晶ポリマー) 商品名 : C950、ポリプラスチック(株)
製
- PEN (ポリエーテルニトリル) : 商品名出光PEN; RF、出光石
油化学(株)製
- 25 PAI (ポリアミドイミド) : 商品名トーロン4203L、テイジン
アモコエンジニアリングプラスチック(株)製

P E S (ポリエーテルサルフォン) : 商品名レーデル A-200A、
テイジンアモコエンジニアリングプラスチックス (株) 製

P I (ポリイミド) : 商品名ユーピレックス R、宇部興産 (株) 製
実施例及び比較例において用いた板状無機充填材を以下に示す。

5 ①合成雲母 : 合成雲母 (商品名 : PDM-9WA、トピー工業 (株)
製) を 1000℃ で焼成した後、分級処理した。

②合成雲母 : 合成雲母 (商品名 : PDM-GUA、トピー工業 (株)
製) を 1000℃ で焼成した後、分級処理した。

③合成雲母 : 商品名 : PDM-9WA、トピー工業 (株) 製。

10 ④天然雲母 : 商品名 : Z-20、(株) 斐川工業製。

⑤天然雲母 : 上記④の天然雲母を 0.1N の HNO_3 の 5 重量% スラ
リーにし、2 時間攪拌後、濾過、水洗して中性化した。その後 120℃
で 24 時間乾燥し、さらに粉碎分級した。

⑥天然雲母 : 天然雲母 (商品名 : FSN、三信鉱工 (株) 製) を 70
15 0℃ で 4 時間焼成した後、0.1N の HNO_3 の 5 重量% スラリーにし、
2 時間攪拌後、濾過、水洗して中性化した。その後 120℃ で 24 時間
乾燥し、さらに粉碎分級した。

⑦天然雲母 : 商品名 : HD0313、日塩 (株) 製。

⑧天然雲母 : 商品名 : A-11、(株) 山口雲母工業所製。

20 ⑨ペーナイト (1) : 平均粒径 0.5 μm の水酸化アルミニウム 7.
8 kg、水 39 kg、硝酸カルシウム 1.6 kg、水酸化ナトリウム 0.
4 kg、水酸化カルシウム 0.12 kg を反応原料としてオートクレー
ブ内に充填し、170℃ で 7 時間反応させた。反応後の生成物を水洗、
濾過、乾燥してペーナイトを得た。これをさらに 600℃ で焼成し、 γ
25 -アルミナを得た。

上記①～⑨の板状無機充填材の最大径 a (μm)、厚さ b (μm)、

アスペクト比 a/b 、水分散 pH 及び溶出アルカリ量 (ppm) を表 1 に示す。

表 1

5

		寸法 (μm)		アスペクト比	水分散	溶出アルカリ量 (ppm)		
		a	b	a/b	pH	Na	K	Ca
①	合成雲母	12	0.5	24	6.3	<0.1	1.2	<0.1
②	合成雲母	16	0.3	53	7.1	0.2	2.9	0.1
③	合成雲母	30	0.5	60	6.3	<0.1	1.2	<0.1
④	天然雲母	20	0.5	40	10.0	1.8	4.1	12
⑤	天然雲母	20	0.5	40	6.7	0.2	1.7	<0.1
⑥	天然雲母	6.0	0.1	60	6.5	0.2	0.9	<0.1
⑦	天然雲母	64	0.3	210	9.6	1.1	3.1	4.5
⑧	天然雲母	18	0.3	60	9.7	2.9	11.5	3.6
⑨	ペーサイト	5.0	0.2	25	7.2	2.0	<0.1	7.0

上記板状無機充填材のうち、①～③、⑤～⑥及び⑨が本発明の規定の範囲に入るものであり、④、⑦及び⑧は比較のためのものである。

10 (実施例 1～9 及び比較例 1～7)

表 2 に示す配合割合 (重量部) で、上記の合成樹脂及び無機充填材を二軸混練機 (商品名: KTX46、(株) 神戸製作所製) に供給し、実施例及び比較例の樹脂組成物のペレットを製造した。得られた組成物について、熔融安定性の指標になる混練トルク、機械的強度の指標になる

15 曲げ強さ及び曲げ弾性率、異方性の指標になる成形収縮率を測定した。結果を表 3 に示す。

なお、混練トルクは、ラボプラスミル ((株) 東洋精機製作所製、チャンバー=30ml) を用い、400℃でサンプルを投入し、混練し

て、混練開始から3分後及び20分後の混練トルクを測定した。曲げ強さ及び曲げ弾性率は、JIS K 7171に準じて測定した。成形収縮率(%)は、 $90.01 \times 49.99 \times 3.20$ mmの金型にフィルムゲートで成形品を作製し、次式により算出した。

$$5 \quad \text{成形収縮率}(\%) = [(\text{金型寸法} - \text{成形品寸法}) / \text{金型寸法}] \times 100$$

さらに熱的特性は、JIS K 7191 (A法: 1.8 MPa) に従って測定した。

10 表 2

		合成樹脂			板状無機充填材		
		PEEK	PEI	PAR	合成雲母 ①	天然雲母 ⑤	天然雲母 ④
実施例	1	85			15		
	2	70			30		
	3		85			15	
	4			85		15	
	5	42.5	42.5		15		
	6	35	35		30		
	7	42.5	42.5			15	
	8	35	35			30	
	9	35		35		30	
比較例	1	85					15
	2	70					30
	3		85				15
	4			85			15
	5	42.5	42.5				15
	6	35	35				30
	7	35		35			30

表 3

		混練トルク k g · m		曲げ強さ M P a	曲げ弾性率 G P a	成形収縮率 %		熱的特性 H D T ℃
		3 分後	20 分後			M D	T D	
実 施 例	1	1.04	1.22	159	5.2	0.51	0.55	212
	2	1.07	1.24	171	9	0.42	0.50	230
	3	0.69	0.58	124	5	0.38	0.42	208
	4	1.02	1.22	130	5.1	0.37	0.41	183
	5	0.83	0.92	146	4.8	0.38	0.42	213
	6	0.87	0.98	148	8.2	0.23	0.27	222
	7	0.80	0.89	140	4.7	0.32	0.36	212
	8	0.93	0.91	145	8	0.22	0.26	220
	9	0.91	0.95	150	8.1	0.25	0.30	217
比 較 例	1	0.56	0.82	132	3.9	0.72	0.80	180
	2	0.62	0.88	143	7.2	0.64	0.73	186
	3	0.43	0.13	103	3.7	0.50	0.54	172
	4	0.51	0.21	106	3.8	0.52	0.58	164
	5	0.68	0.47	120	3.5	0.51	0.59	178
	6	0.64	0.51	123	6.5	0.46	0.48	188
	7	0.71	0.53	127	6.5	0.49	0.56	178

- 5 表3に示すように、本発明に従う実施例の樹脂組成物は、比較例の樹脂組成物に比べ、3分後と20分後の混練トルクにおける変化が小さく、溶融時に安定していることがわかる。また、機械的強度に優れ、寸法安定性及び耐熱性に優れていることがわかる。

(実施例10～20及び比較例8～10)

- 10 表4に示す配合割合(重量部)で各成分を配合する以外は、上記実施例と同様にして、樹脂組成物を製造し、その特性を評価した。結果を表5に示す。なお、比較例10は、PEEK単体を用いたものである。

表 4

		合成樹脂		板状無機充填材	
		種類	配合量	種類	配合量
実施例	10	PEEK	70	②	30
	11	PEEK	70	③	30
	12	PEEK	70	⑥	30
	13	PEEK	70	⑨	30
	14	PEI	70	①	30
	15	TPI	70	①	30
	16	PAR	70	①	30
	17	LCP	70	①	30
	18	PEN	70	①	30
	19	PAI	70	①	30
	20	PES	70	①	30
比較例	8	PEEK	70	⑦	30
	9	PEEK	70	⑧	30
	10	PEEK	100	—	0

5

10

表 5

		混練トルク k g · m		曲げ強さ M P a	曲げ弾性率 G P a	成形収縮率 %		熱的特性 H D T ℃
		3 分後	20 分後			M D	T D	
実 施 例	10	1.09	1.26	173	9.2	0.40	0.48	230
	11	1.02	1.22	168	8.8	0.43	0.52	229
	12	1.04	1.24	175	9.4	0.38	0.46	231
	13	1.03	1.21	165	8.2	0.46	0.54	222
	14	0.64	0.56	120	8.1	0.34	0.36	210
	15	0.98	0.92	128	8.6	0.32	0.35	240
	16	0.82	0.78	130	8.0	0.33	0.36	182
	17	0.46	0.42	170	11.0	0.10	0.30	240
	18	0.58	0.54	168	7.0	0.38	0.50	232
	19	0.52	0.48	166	6.8	0.35	0.42	236
	20	0.62	0.59	140	4.6	0.36	0.40	220
比 較 例	8	0.60	0.92	132	7.0	0.66	0.75	182
	9	0.61	0.90	134	7.2	0.64	0.76	183
	10	0.98	1.00	146	3.7	1.2	1.7	150

- 5 表 5 から明らかなように、本発明に従う実施例は、比較例の樹脂組成物に比べ、3 分後と 20 分後の混練トルクにおける変化が小さく、溶融時に安定していることがわかる。また、機械的強度に優れ、寸法安定性及び耐熱性に優れていることがわかる。

(実施例 21～31 及び比較例 11～16)

- 10 表 6 に示す配合割合（重量部）で、各成分を混合し、上記実施例で用いた二軸混練機に供給しペレット状の樹脂組成物を得た。得られたペレット状の樹脂組成物をコートハンガーダイス押出機で厚み 75 μ m のフィルムに押し出した。得られたフィルムを、以下の評価方法で評価した。
- (1) フィルム押出加工性：T ダイより引き落とした溶融樹脂を巻き取

り、フィルム加工出来るものを○、引き取り可能であるが、外観不良か又は気泡発生大のものを△、引き取り不可のものを×とした。

- (2) 強靱性 (屈曲性) : フィルムを180度折り曲げ、フィルムが脆性破断するかどうかを調べた。硝子様に割れるもの及び曲げ部分が一部
5 ないし全部破断するものを×、割れや破断の生じないものを○とした。

(3) Cuラミカル性 : 電解Cu箔35 μ mとフィルムを、210℃
×30分、10kg/cm²の圧力でプレス圧着し、得られたCuラ
ミネートフィルムのカール性を測定した。曲率半径200mm以上を○、
100~200mmを△、100mm以下を×とした。

- 10 (4) 引張強さ : JIS K 7311に準拠し、300mm/分の速度で引張試験を行い、引張強さを測定した。

- (5) 線膨張係数 : セイコーインスツルメンツ (株) 製、SSC520
OHディスケーション、TMA120熱機械分析装置を使用し、20
~130℃の線膨張係数を測定した。フィルムの引き取り方向をMD、
15 その直角方向をTDとした。

(6) TMA伸び : TMA120熱機械分析装置を使用し、5×25mm
の短冊状試験片に50gの引張荷重下、20~250℃、5℃/分の
昇温速度で伸び (%) を測定した。

- (7) 半田耐熱性 : 260℃ハンダ浴中に10秒間浸漬し、フィルムの
20 変形を調べた。変形が大きいもの×、変形が中のもの△、変形が殆どない
ものを○とした。

結果を表7に示す。

表 6

		合成樹脂		合成雲母			天然雲母		
		種	配合量	①	②	③	④	⑦	⑧
実施例	21	PEEK	70	30					
	22	PEI	70	30					
	23	PEEK/PEI	85	15					
	24	PEEK/PEI	70	30					
	25	PEEK/PEI	70		30				
	26	TPI	70	30					
	27	PAR	70	30					
	28	LCP	70	30					
	29	PEN	70	30					
	30	PAI	70	30					
	31	PES	70	30					
比較例	11	PEEK	70			30			
	12	PEEK	70				30		
	13	PEEK/PEI	70					30	
	14	PEEK/PEI	70						30
	15	PI	100						
	16	PEEK	100						

5

10

表 7

		成形性	フィルム特性						
			強靱性 (屈曲性)	Cuラミカル 性	引張強さ kg/mm ²	線膨張係数 × 10 ⁻⁵ /K		TMA 伸び %	半田 耐熱性
						MD	TD		
実施例	21	◎	○	○	21.1	1.8	2.4	1.0	○
	22	○	○	○	20.2	1.9	2.5	1.8	○
	23	◎	○	△	19.8	2.3	2.8	1.6	○
	24	◎	○	○	20.3	2.0	2.3	1.4	○
	25	◎	○	○	20.9	1.9	2.1	1.2	○
	26	○	○	○	21.4	2.2	2.3	1.7	○
	27	○	○	○	21.2	2.4	2.5	2.0	○
	28	○	○	○	21.8	2.6	2.7	2.2	○
	29	○	○	○	21.0	2.3	2.5	1.9	○
	30	○	○	○	21.3	2.5	2.7	2.3	○
	31	○	○	○	21.2	2.2	2.3	1.8	○
比較例	11	○	△	×	6.2	4.7	5.2	3.8	△
	12	△	×	×	4.2	4.9	5.3	4.6	×
	13	×	×	×	3.8	5.4	5.7	7.2	×
	14	×	×	×	3.9	5.3	6.2	8.2	×
	15	—	○	○	30.0	1.3	1.5	0.4	○
	16	◎	○	×	10.0	4.8	5.0	6.2	△

- 5 表 7 に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例の樹脂組成物はフィルム成形性に優れており、またこれを成形して得られたフィルムは機械的強度や耐熱性等において優れており、銅箔とのラミネートにおいてもカールし難いものであることがわかる。

(実施例 32～45)

- 10 表 8 に示す配合割合（重量部）で、各成分を混合する以外は、上記実施例と同様にして本発明の樹脂組成物を製造し、厚み 75 μm のフィル

ムを製造してその特性を上記実施例と同様にして評価した。結果を表 9 に示す。なお、表 9 には、P I 及び P E E K 単体の評価結果を併せて示している。

5 表 8

実施例	合成樹脂		板状無機充填材	
	種類	配合量	種類	配合量
32	PEEK	70	⑥	30
33	PEI	70	⑥	30
34	PEEK/PEI	85	⑥	15
35	PEEK/PEI	70	⑥	30
36	PEEK/PEI	70	⑥	30
37	TPI	70	⑥	30
38	PAR	70	⑥	30
39	LCP	70	⑥	30
40	PEN	70	⑥	30
41	PAI	70	⑥	30
42	PES	70	⑥	30
43	PEEK	70	⑨	30
44	PEI	70	⑨	30
45	PEEK/PEI	70	⑨	30

表 9

		成形性	フィルム特性						
			強靱性 (屈曲性)	Cuラミカル 性	引張強さ kg/mm ²	線膨張係数 × 10 ⁻⁵ /K		TMA 伸び %	半田 耐熱性
						MD	TD		
実施例	32	◎	○	○	22.5	1.5	2.0	0.9	○
	33	◎	○	○	21.6	1.6	2.1	1.7	○
	34	◎	○	○	21.1	1.9	2.3	1.4	○
	35	◎	○	○	21.7	1.6	1.9	1.2	○
	36	◎	○	○	22.9	1.8	1.9	1.0	○
	37	◎	○	○	22.6	2.0	2.1	1.5	○
	38	◎	○	○	23.3	2.1	2.2	1.8	○
	39	◎	○	○	22.4	1.9	2.1	2.0	○
	40	◎	○	○	22.7	2.1	2.2	1.7	○
	41	◎	○	○	21.9	1.9	2.1	2.1	○
	42	◎	○	○	22.2	2.0	2.1	1.6	○
	43	◎	○	○	24.2	1.7	2.2	1.1	○
	44	◎	○	○	23.3	1.8	2.3	1.9	○
	45	◎	○	○	22.8	2.1	2.5	1.6	○
	PI	—	○	○	30.0	1.3	1.5	0.4	○
	PEEK	◎	○	×	10.0	4.8	5.0	6.2	△

- 5 表 9 に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例の樹脂組成物はフィルム成形性に優れており、またこれを成形して得られたフィルムは機械的強度や耐熱性等において優れており、銅箔とのラミネートにおいてもカールし難いものであることがわかる。

- また、上記実施例において作製した銅箔とのラミネートフィルムを用いてフレキシブルプリント配線板を製造したところ、回路信頼性の高いフレキシブルプリント配線板とすることができた。
- 10

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、機械的強度、耐熱性に優れ、かつ線膨張係数、異方性が小さく、樹脂劣化することが著しく少ない樹脂組成物である。

- 5 従って、自動車部品、機械部品、電機電子部品等に広く使用することができるものであり、中でもフレキシブルプリント配線板の耐熱性フィルムとして好適なものである。

請 求 の 範 囲

1. (A) 熔融温度が300℃以上である合成樹脂に、
(B) 以下の特性を有する板状無機充填材を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。
5 水分散pH：5.5～8.0。
溶出アルカリ量 Na：30ppm以下、K：40ppm以下。
最大径a：50μm以下。
厚さb：1.0μm以下。
- 10 アスペクト比(a/b)：20以上。
2. 板状無機充填材が鱗片状雲母であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
3. 板状無機充填材の溶出アルカリ量が、さらにCa：10ppm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- 15 4. (A) 熔融温度が300℃以上である合成樹脂に、
(B) 水分散pHが5.5～8.0であり、溶出アルカリ量が、Na：30ppm以下、K：40ppm以下である鱗片状無機充填材を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。
5. 鱗片状無機充填材が、鱗片状チタン酸塩化合物、マイカ、セリ
20 サイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、ペーマイト、α-アルミナ及びγ-アルミナからなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂組成物。
6. 鱗片状無機充填材が、無機酸または有機酸により溶出アルカリ
除去処理された、及び／または600～1300℃で加熱処理された無
25 機充填材であることを特徴とする請求項4または5に記載の樹脂組成物。
7. (A) 熔融温度が300℃以上である合成樹脂に、

(B) 最大径 a が $20\ \mu\text{m}$ 以下、厚さ b が $0.05\sim1.0\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 20 以上の合成雲母を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。

8. 溶融温度が 300°C 以上である合成樹脂が、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアリレート、芳香族ポリサルフォン、及び液晶ポリマーから選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

9. フレキシブルプリント配線板に用いられる耐熱性フィルム成形用の樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

10. 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を成形して得られた耐熱性フィルムを用いたことを特徴とするフレキシブルプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K7/00, C08K9/00, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-105425, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Claims; Par. No. [0010]; example (Family: none)	4-6, 8-10
A	JP, 10-270816, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 09 October, 1998 (09.10.98), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 8-41247, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 10-168784, A (Oji Paper Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-10
PA	JP, 2000-7912, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claims (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2001 (20.02.01)Date of mailing of the international search report
06 March, 2001 (06.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L101/00, C08K7/00, C08K9/00, H05K1/03

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-105425, A (松下電工株式会社) 27. 4月. 1993 (27. 04. 93), 特許請求の範囲、第【0010】段落、実施例 (ファミリーなし)	4-6, 8-10
A	JP, 10-270816, A (松下電器産業株式会社) 9. 10月. 1998 (09. 10. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 02. 01

国際調査報告の発送日

06.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-41247, A (大塚化学株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 10-168784, A (王子製紙株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
PA	JP, 2000-7912, A (鐘淵化学工業株式会社) 11. 1月. 2000 (11. 01. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)